

①5 BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

②2 Date de dépôt 13 octobre 1971, à 16 h 25 mn.
Date de la décision de délivrance..... 8 mai 1972.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 22 du 2-6-1972.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) C 04 b 35/00//H 01 v 7/00; H 04 r 17/00.

⑦1 Déposant : Société dite : MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD., résidant
au Japon.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Cabinet Chereau et Cabinet Rodes, réunis, Conseils en Brevets d'Invention,
107, boulevard Péreire, Paris (17).

⑤4 Compositions de céramiques piezoélectriques renfermant des oxydes de plomb, de
manganèse, de niobium, de lithium, de titane et de zirconium, et éléments de
transducteur électromécanique les contenant.

⑦2 Invention de : Hiromu Ouchi, Masamitsu Nishida et Katsuo Nagano.

③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée au Japon le 14 octobre 1970,*
n. 90.689/1970 au nom de la demanderesse.

La présente invention se rapporte à des compositions de céramiques piézoélectriques et à des produits industriels fabriqués à partir de ces compositions. Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à de nouvelles céramiques ferroélectriques améliorées, qui sont des agrégats polycristallins de constituants particuliers. Ces compositions piézoélectriques sont transformées en céramiques par frittage par des techniques ordinaires des céramiques et, ensuite, les céramiques sont polarisées en appliquant une tension continue entre les électrodes pour leur conférer des propriétés de transduction électromécanique semblables à l'effet piézoélectrique bien connu. La présente invention comprend également le produit calciné d'ingrédients bruts et les produits industriels, tels que les transducteurs électromécaniques, fabriqués à partir de la céramique frittée.

Les masses de céramique fournies par la présente invention existent fondamentalement dans la solution solide comprenant le système $\text{PbO-MnO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-ZrO}_2$, sous forme de solution solide dans laquelle :

	PbO	55,0 - 50,1 % en mole
20	MnO ₂	9,3 - 0,2 % en mole
	Nb ₂ O ₅	7,3 - 0,2 % en mole
	Li ₂ O	3,8 - 0,1 % en mole
	TiO ₂	24,8 - 14,8 % en mole
	ZrO ₂	26,8 - 14,8 % en mole

mais en excluant la composition ayant un rapport molaire $\text{Li}_2\text{O} : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 1 : 3$.

L'utilisation de matières piézoélectriques dans diverses applications des transducteurs pour la production, la mesure et l'exploration de son, de choc, de vibration, de pression, etc... a beaucoup augmenté durant ces dernières années. On utilise largement les types de transducteurs en cristaux et en céramiques. Cependant, par suite de leur prix de revient potentiellement inférieur et de la facilité de fabrication des céramiques ayant diverses formes et diverses dimensions, et de leur aptitude à la durée d'utilisation aux hautes températures et/ou sous une atmosphère humide supérieure à celle des substances cristallines telles que le sel de Seignette, les matières en céramiques piézoélectriques ont récemment pris une grande importance dans diverses applications des transducteurs.

Les caractéristiques piézoélectriques des céramiques existantes varient apparemment selon le genre d'applications. Par exemple,

des transducteurs électromécaniques tels que des pick-ups de phonographes, des microphones et des générateurs de tension dans des systèmes d'allumage exigent des céramiques piézoélectriques caractérisées par un coefficient de couplage électromécanique sensiblement élevé, une constante diélectrique sensiblement élevée et une résistance mécanique et électrique élevée. D'autre part, dans des applications des céramiques piézoélectriques aux filtres, on exige que les matières présentent une stabilité élevée de la fréquence de résonance et d'autres propriétés électriques en fonction de la température et du temps.

Comme céramiques très prometteuses pour satisfaire à ces exigences, on utilise largement jusqu'à présent le titanate de plomb-zirconate de plomb et leurs propriétés sont décrites dans les brevets américains n° 2.708.244 et 2.849.404. Cependant, il est difficile d'obtenir une résistance élevée à la rupture mécanique et électrique, une force coercitive élevée, un facteur de qualité mécanique élevé, en même temps qu'un coefficient élevé de couplage planaire et une stabilité élevée de la fréquence de résonance en fonction de la température, dans des céramiques en titanate de plomb-zirconate de plomb, dans l'application à des transformateurs en céramique piézoélectrique pour la production de tension élevée dans un récepteur de télévision. Egalement, les propriétés diélectriques et piézoélectriques des céramiques en titanate de plomb-zirconate de plomb changent fortement selon la technique de cuisson, ce que l'on peut attribuer à l'évaporation de PbO.

C'est en conséquence l'objet fondamental de la présente invention de fournir des nouvelles matières en céramiques piézoélectriques améliorées qui surmontent les problèmes soulignés ci-dessus.

Un objet plus spécifique de la présente invention est de fournir des céramiques polycristallines améliorées, caractérisées par une résistance à la rupture électrique et mécanique élevée, en même temps qu'un coefficient de couplage planaire élevé et une stabilité élevée de la fréquence de résonance en fonction de la température.

Un autre objet de la présente invention est de prévoir une nouvelle composition de céramique piézoélectrique, dont certaines propriétés peuvent être réglées pour s'adapter à diverses applications.

Un autre objet encore de la présente invention est de prévoir un transducteur électromécanique perfectionné, utilisant

comme élément actif une masse des nouvelles compositions de céramiques, polarisée par voie électrostatique.

Ces objets sont atteints en prévoyant des masses de céramique qui existent fondamentalement dans la solution solide comprenant le système PbO (55,0 à 50,1 % en mole) - MnO_2 (9,3 à 0,2 % en mole) - Nb_2O_5 (7,3 à 0,2 % en mole) - Li_2O (3,8 à 0,1 % en mole) - ZrO_2 (26,8 à 14,8 % en mole) - TiO_2 (24,8 à 14,8 % en mole), mais en excluant la composition ayant le rapport molaire $\text{Li}_2\text{O} : \text{Nb}_2\text{O}_5$ égal à 1 : 3.

La présente invention est basée sur la découverte selon laquelle, dans certaines gammes de compositions particulières du système $\text{PbO-MnO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-ZrO}_2$, les spécimens présentent une résistance à la flexion mécanique très élevée, une résistance à la rupture électrique élevée, une force coercitive élevée, un facteur de qualité mécanique élevé, en même temps qu'un coefficient de couplage planaire élevé et une stabilité élevée de la fréquence de résonance en fonction de la température.

La présente invention présente divers avantages dans le procédé de fabrication et dans les applications aux transducteurs, spécialement dans les applications aux transformateurs renfermant des céramiques piézoélectriques pour l'alimentation sous tension élevée à un récepteur de télévision. On sait que l'évaporation de PbO durant la cuisson pose un problème dans le frittage de composés de plomb tels que le titanate-zirconate de plomb. La composition de la présente invention met en évidence une plus faible quantité de PbO évaporé que les céramiques en titanate de plomb-zirconate de plomb lors de la cuisson. La composition selon la présente invention peut être cuite en l'absence de tout contrôle particulier de l'atmosphère de PbO . On obtient une masse bien frittée de la présente composition en cuisant dans une cassette en céramique avec un couvercle en céramique constitué par une céramique en Al_2O_3 . Une densité élevée de frittage est souhaitable pour obtenir une réponse piézoélectrique élevée et une résistance à l'humidité quand la masse frittée est utilisée comme transducteur électromécanique et pour d'autres applications.

Toutes les compositions possibles rentrant dans le système sont représentées par le pourcentage molaire de chaque composant d'oxyde du système $\text{PbO-MnO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-ZrO}_2$. Certaines compositions représentées par le système $\text{PbO-MnO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ne présentent cependant pas une piézoélectricité élevée et beaucoup

ne sont actives au point de vue électromécanique qu'à un faible degré. La présente invention ne concerne que les compositions de base présentant une réponse piézoélectrique d'une valeur appréciable. Pour plus de commodité, le coefficient de couplage planaire (K_p) des disques expérimentaux sera pris comme mesure de l'activité piézoélectrique. Ainsi, toutes les compositions polarisées et testées qui sont représentées par le système $u \text{ PbO} - v \text{ MnO}_2 - w \text{ Nb}_2\text{O}_5 - x \text{ Li}_2\text{O} - y \text{ TiO}_2 - z \text{ ZrO}_2$ où u, v, w, x, y et z représentent respectivement les pourcentages molaires suivants : u = 55,0 à 50,1, v = 9,3 à 0,2, w = 7,3 à 0,2, x = 3,8 à 0,1, y = 24,8 à 14,8, z = 26,8 à 14,8 et u + v + w + x + y + z = 100, ont présenté un coefficient de couplage planaire approximativement égal à 0,4 ou au-dessus, un facteur de qualité mécanique d'approximativement 2.070 ou au-dessus, une résistance à la flexion mécanique d'approximativement 1.320 kg/cm² ou au-dessus, une tension de rupture électrique d'approximativement 19,4 kV/mm ou au-dessus, une force coercitive d'approximativement 19,8 kV/cm ou au-dessus, et une stabilité élevée de la fréquence de résonance, en fonction de la température, inférieure à $\pm 0,25 \%$ dans l'intervalle de -20°C à 70°C.

Selon la présente invention, les propriétés piézoélectriques et diélectriques des céramiques peuvent être réglées pour s'adapter à diverses applications en choisissant la composition convenable. Cependant, les compositions en dehors de ce pourcentage molaire présentaient une mauvaise valeur caractéristique pour une propriété, parmi toutes ces caractéristiques.

Les compositions décrites ici peuvent être préparées selon des modes opératoires des céramiques bien connus. Cependant, un procédé avantageux, décrit ci-après plus en détails, consiste à utiliser PbO ou Pb₃O₄, MnO₂ ou MnO, Nb₂O₅, Li₂CO₃ ou LiOH, TiO₂ et ZrO₂ comme matières de départ.

EXEMPLE

Les matières de départ, c'est-à-dire l'oxyde de plomb (PbO) le bioxyde de manganèse (MnO₂), l'oxyde de niobium (Nb₂O₅), le carbonate de lithium (Li₂CO₃), l'oxyde de titane (TiO₂) et l'oxyde de zirconium (ZrO₂), tous de qualité relativement pure (par exemple, de qualité produit chimique), sont intimement mélangés dans un broyeur à boulets, revêtu de caoutchouc, avec de l'eau distillée. Dans le broyage du mélange, on doit bien prendre soin d'éviter la contamination par suite de l'usure des billes ou des pierres de broyage. Ceci peut être évité en faisant varier les proportions des ma-

tières de départ pour compenser toute contamination.

Après le broyage à l'état humide, le mélange est séché et
mélangé pour assurer un mélange aussi homogène que possible. En-
suite, les échantillons pour lesquels des données sont indiquées
5 ci-dessous ont été préparés en mélangeant 100 grammes du mélange
broyé avec 5 cm³ d'une solution de liant, telle qu'une solution
d'alcool polyvinylique, et en granulant. Le mélange a été alors
comprimé en disques de 20 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur
10 sous une pression de 700 kg/cm². Les disques comprimés ont été cuits
à 1.200 - 1.300°C pendant une période de chauffage de 60 minutes.
Selon la présente invention, il n'est pas nécessaire de cuire la
composition sous une atmosphère de PbO. En outre, on n'a pas besoin
de maintenir un gradient de température spéciale dans le four de
cuisson comme cela est nécessaire dans les modes opératoires de la
15 technique antérieure. Ainsi, selon la présente invention, on peut
facilement obtenir des masses de céramiques piézoélectriques uni-
formes et excellentes, simplement en recouvrant les échantillons
avec une cassette d'alumine durant la cuisson.

Les céramiques frittées ont été polies sur les deux sur-
20 faces jusqu'à une épaisseur de 1 mm. Les surfaces polies des dis-
ques ont été alors revêtues par une peinture d'argent et cuites
pour former des électrodes d'argent. Finalement, les disques ont
été polarisés tout en étant immergés dans un bain d'huile aux sili-
cones à 100°C. On a maintenu pendant une heure un gradient de ten-
25 sion de 4,5 kV (en courant continu) par millimètre, et les disques
ont été refroidis sur place jusqu'à la température ambiante en 30
minutes.

Les propriétés piézoélectriques et diélectriques du spéci-
men polarisé ont été mesurées à 25°C sous une humidité relative de
30 50 % et une fréquence de 1 kHz. Des exemples de compositions de cé-
ramiques spécifiques selon la présente invention et diverses mesu-
res pertinentes du coefficient de couplage planaire électromécani-
que, du facteur de qualité mécanique, de la résistance à la flexion
mécanique, de la résistance de rupture électrique et de la force
35 coercitive sont donnés dans le tableau 1. Comme exemples compara-
tifs, le tableau 2 présente les compositions de céramiques piézo-
électriques à titre d'exemples choisis en dehors du domaine du sys-
tème selon la présente invention.

TABLEAU 1

Exemple n°	Pourcentage en mole des compositions				Coefficient de couplage planaire (K _p)	Facteur de qualité mécanique (Q _M)	Résistance à la flexion mécanique (kg/cm ²)	Résistance à la ruptu- re électri- que (kV/mm)	Force coercitive (kV/cm)
	PbO	MnO ₂	Nb ₂ O ₅	Li ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂			
1	51,2	1,0	2,4	0,7	22,2	22,5	1.350	19,6	24,6
2	55,0	0,2	7,0	2,5	16,2	19,1	1.320	19,4	20,1
3	54,3	1,0	7,3	2,2	19,0	16,2	1.390	19,8	23,7
4	53,0	1,0	7,0	3,8	17,7	17,5	1.330	19,5	24,2
5	50,5	0,4	0,8	0,2	24,8	23,3	1.340	20,0	25,1
6	50,1	0,5	0,2	0,1	22,7	26,4	1.320	19,6	19,8
7	50,1	9,3	6,3	2,2	14,8	17,3	1.370	19,8	21,2
8	54,5	4,7	6,6	2,1	17,3	14,8	1.330	19,5	22,0
9	50,5	0,2	0,8	0,4	21,3	26,8	1.320	19,4	20,3
10	50,3	0,9	1,3	0,4	23,1	24,0	1.350	19,7	20,6

TABLEAU 2

	0,21			
11	56,1	1,0	10,4	3,9
12	44,8	9,5	6,1	1,8
13	50,0	-	0,16	0,04
14	49,7	-	0,7	-
15	50,0	-	-	-

71 36836

D'après le tableau 1, il apparaîtra aisément que toutes les compositions à titre d'exemples choisies dans le système $u \text{ PbO} - v \text{ MnO}_2 - w \text{ Nb}_2\text{O}_5 - x \text{ Li}_2\text{O} - y \text{ TiO}_2 - z \text{ ZrO}_2$, où u, v, w, x, y et z représentaient respectivement les pourcentages molaires suivants : $u = 55,0$ à $50,1$, $v = 9,3$ à $0,2$, $w = 7,3$ à $0,2$, $x = 3,8$ à $0,1$, $y = 24,8$ à $14,8$, $z = 26,8$ à $14,8$ et $u + v + w + x + y + z = 100$, mais en excluant la composition ayant un rapport molaire $\text{LiO}_2 : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 1 : 3$, sont caractérisées par une résistance très élevée à la flexion mécanique, une résistance élevée à la rupture électrique, une force coercitive élevée, un facteur élevé de qualité mécanique (Q_M), en même temps qu'un coefficient élevé de couplage planaire (K_p) et une stabilité élevée de la fréquence de résonance sur un intervalle de températures allant de -20 à 70°C . Toutes ces propriétés sont importantes pour l'utilisation des compositions piézoélectriques dans des transformateurs piézoélectriques, des résonateurs en céramique et des éléments d'oscillateurs, des éléments d'allumage en céramique appliqués comme sources d'étincelle pour du gaz, et des applications de transducteurs ultrasoniques. D'après la comparaison entre les tableaux 1 et 2, il sera évident que les compositions comprises dans la gamme du système $u \text{ PbO} - v \text{ MnO}_2 - w \text{ Nb}_2\text{O}_5 - x \text{ Li}_2\text{O} - y \text{ TiO}_2 - z \text{ ZrO}_2$, dans lequel $u = 55,0$ à $50,1$, $v = 9,3$ à $0,2$, $w = 7,3$ à $0,2$, $x = 3,8$ à $0,1$, $y = 24,8$ à $14,8$, $z = 26,8$ à $14,8$ et $u + v + w + x + y + z = 100\%$ en mole, mais en excluant la composition ayant un rapport molaire $\text{LiO}_2 : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 1 : 3$, présenteraient une amélioration marquée de résistance à la flexion mécanique, de résistance à la rupture électrique, de force coercitive et de coefficient de couplage électromécanique, en même temps qu'un facteur de qualité mécanique élevé. En conséquence, les céramiques piézoélectriques des exemples n° 1, 6, 10 ayant les facteurs K_p , Q_M et une résistance à la flexion mécanique élevés conviennent à l'utilisation dans l'élément de dispositifs ultrasoniques tels qu'un projecteur de dispositif dit Sonar, un dispositif de nettoyage ultrasonique et un transformateur en céramique piézoélectrique. Egalement, en plus des propriétés caractéristiques indiquées ci-dessus, les céramiques piézoélectriques ayant une stabilité élevée de la fréquence de résonance en fonction de la température conviennent à l'utilisation dans divers filtres en céramique utilisés dans divers équipements de communication sans fil, ainsi que diverses applications de résonateur et d'oscillateur. La variation de fréquences de résonance en fonction de la température dans l'intervalle de -20°C à 70°C (inférieure à

± 0,2 %) est faible pour les compositions des exemples n° 3, 7 et 8. Ces céramiques sont souhaitables pour l'utilisation dans des filtres, des résonateurs et des éléments d'oscillateurs. Selon le tableau 1, les valeurs du coefficient de couplage planaire et du
5 facteur de qualité mécanique peuvent être réglées pour s'adapter à diverses applications en choisissant la composition de manière appropriée.

Les températures de Curie de l'échantillon typique des exemples n° 1 à 10 sont respectivement 320°C et 350°C. Ces données
10 indiquent qu'on peut s'attendre à ce que les compositions de céramiques piézoélectriques selon la présente invention aient une utilisation potentielle importante comme transducteurs électromécaniques jusqu'à une température relativement élevée.

Le tableau 2 présente le coefficient de couplage planaire
15 piézoélectrique, le facteur de qualité mécanique, la résistance à la flexion mécanique, la résistance de rupture électrique et la force coercitive des compositions de céramiques en dehors du domaine du système selon la présente invention. On verra d'après le tableau 2 que les compositions de céramique en dehors du domaine de
20 la présente invention, par exemple, les exemples n° 11 et 12, présentent un faible coefficient de couplage planaire électromécanique, un faible facteur de qualité mécanique et une faible résistance à la rupture électrique, ainsi qu'un grand changement de fréquence de résonance en fonction de la température. Egalement, il
25 apparaîtra d'après le tableau 2 que les compositions de céramique, par exemple, les exemples n° 13 et 14, auxquelles il manque un composant formé de MnO_2 ou deux composants formés de MnO_2 et de Li_2O par rapport à la composition selon la présente invention, présentent de mauvaises propriétés piézoélectriques et une mauvaise résistance
30 mécanique. En outre, il apparaîtra clairement d'après le tableau 2 que les compositions de céramiques, par exemple de l'exemple n° 15 qui est bien connu en tant que titanate de plomb-zirconate de plomb ordinaire, ne peuvent pas se comparer à la composition selon la présente invention.

35 D'après les tableaux 1 et 2, il apparaîtra évidemment que des compositions de céramiques piézoélectriques supérieures peuvent être obtenues seulement à partir des six composants compris dans le domaine du système de la présente invention.

En plus des propriétés supérieures présentées ci-dessus,
40 les compositions selon la présente invention donnent des céramiques

71 36836

de bonnes qualités physiques et qui se polarisent bien. On comprendra d'après ce qui précède que les céramiques en solutions solides u $\text{PbO-v MnO}_2\text{-w Nb}_2\text{O}_5\text{-x Li}_2\text{O-y TiO}_2\text{-z ZrO}_2$ forment une excellente masse de céramique piézoélectrique.

- 5 Il sera évident que les matières de départ à utiliser dans la présente invention ne sont pas limitées à celles employées dans les exemples indiqués ci-dessus. On peut utiliser à la place des matières de départ des exemples donnés ci-dessus les oxydes, les hydroxydes et les carbonates qui sont facilement décomposés pour
- 10 former des compositions exigées aux températures élevées.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de variantes et de modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDICATIONS

- 1 - Composition de céramique piézoélectrique, caractérisée en ce qu'elle se compose essentiellement d'une solution solide d'une matière choisie dans le système $u \text{ PbO} - v \text{ MnO}_2 - w \text{ Nb}_2\text{O}_5 - x \text{ Li}_2\text{O} - y \text{ TiO}_2 - z \text{ ZrO}_2$, où u, v, w, x, y et z représentent respectivement le pourcentage molaire suivant : $u = 55,0$ à $50,1$, $v = 9,3$ à $0,2$, $w = 7,3$ à $0,2$, $x = 3,8$ à $0,1$, $y = 24,8$ à $14,8$, $z = 26,8$ à $14,8$ et $u + v + w + x + y + z = 100$, mais en excluant la composition ayant un rapport molaire $\text{Li}_2\text{O} : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 1 : 3$.
- 2 - Élément de transducteur électromécanique, caractérisé en ce qu'il se compose essentiellement d'une composition de céramique piézoélectrique selon la revendication 1.
- 3 - Matière en céramique piézoélectrique, caractérisée en ce qu'elle se compose de la solution solide ayant la composition suivante, les chiffres indiquant des pourcentages en mole : PbO 51,2, MnO_2 1,0, Nb_2O_5 2,4, Li_2O 0,7, TiO_2 22,2 et ZrO_2 22,5.
- 4 - Matière en céramique piézoélectrique, caractérisée en ce qu'elle se compose de la solution solide ayant la composition suivante, les chiffres indiquant des pourcentages en mole : PbO 50,1, MnO_2 0,5, Nb_2O_5 0,2, Li_2O 0,1, TiO_2 22,7 et ZrO_2 26,4.
- 5 - Matière en céramique piézoélectrique, caractérisée en ce qu'elle se compose de la solution solide ayant la composition suivante, les chiffres indiquant des pourcentages en mole : PbO 50,3, MnO_2 0,9, Nb_2O_5 1,3, Li_2O 0,4, TiO_2 23,1 et ZrO_2 24,0.
- 6 - Matière en céramique piézoélectrique, caractérisée en ce qu'elle se compose de la solution solide ayant la composition suivante, les chiffres indiquant des pourcentages en mole : PbO 54,3, MnO_2 1,0, Nb_2O_5 7,3, Li_2O 2,2, TiO_2 19,0 et ZrO_2 16,2.
- 7 - Matière en céramique piézoélectrique, caractérisée en ce qu'elle se compose de la solution solide ayant la composition suivante, les chiffres indiquant des pourcentages en mole : PbO 54,5, MnO_2 4,7, Nb_2O_5 6,6, Li_2O 2,1, TiO_2 17,3 et ZrO_2 14,8.
- 8 - Procédé de préparation de la matière en céramique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste (1) à mélanger intimement à l'état humide un oxyde de plomb, du bioxyde de manganèse, Nb_2O_5 , du carbonate de lithium, TiO_2 et ZrO_2 , (2) à sécher ce mélange, (3) à mélanger avec une solution de liant et à granuler, (4) à comprimer le mélange jusqu'à une forme prédéterminée, (5) à charger dans une cassette en alumine et (6) à cuire ce mélange conformé entre 1.200 et 1.300°C pendant 60 minutes.

This Page Blank (uspto)